

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-33502

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 1 N	30/10		G 0 1 N	30/10
	30/12			30/12

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-205259

(22) 出願日 平成7年(1995)7月18日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 芝本 肇明

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社

島津製作所三条工場内

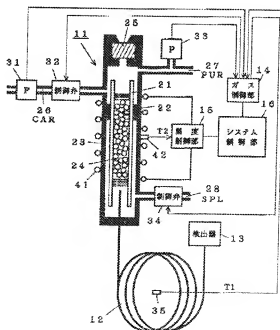
(74) 代理人 弁理士 小林 良平

(54) 【発明の名称】 ガスクロマトグラフ装置

(57) 【要約】

【課題】 従来の構造の試料気化室のままで、溶媒を予め排除して目的化合物のみを短時間で高感度に分析できるようにする。

【解決手段】 試料気化室11内に設けたプレカラム21に試料を注入した後、まずスプリット比を大きくして溶媒をスプリット流路28から排除し、次にスプリット比をゼロ又は小さい値に変更して、目的化合物のみを分析カラム12に送り出す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 a)充填剤が充填されたプレカラムを内蔵し、キャリアガス導入口、スプリット排出口及びカラム接続口を備えた試料気化室と、

b)上記試料気化室の温度を制御する気化室温度制御手段と、

c)カラム接続口からカラムに送出されるガスの量とスプリット排出口から排出されるガスの量の比であるスプリット比を制御するスプリット比制御手段と、

の試料に含まれる成分の沸点及び溶媒の沸点に応じて上記気化室温度制御手段及びスプリット比制御手段を連動して制御する気化制御手段と、

を備えることを特徴とするガスクロマトグラフ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体試料を気化するための試料気化室を備えたガスクロマトグラフ装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガスクロマトグラフで用いられるキャピラリーカラムは、その内径が1mm以下（通常、数百 μ m）であるのに対して長さが数十mと、ガス流通に対しては大きな抵抗であるため、多量のガスを流すには長時間を要する。液体試料を気化してガスクロマトグラフ分析を行なう場合、ガスの量が多くなため、この問題は重要なものとなる。このため、多くの分析では、試料を含んだキャリアガスの一部のみをキャピラリーカラムに送り、他の大部分はカラムに送ることなく排出するというスプリット分析を行なう。

【0003】しかし、試料中において分析目的化合物の濃度が低い場合（希薄試料）、このようなスプリット分析を行なうと、元々微量である検出目的化合物の量が更に少なくなり、検出感度が低下する。このため、希薄試料を分析する場合は、通常、スプリットレス法が用いられる。

【0004】ところが、スプリットレス法では通常2～3 μ L程度しか試料を注入することができず、注入量をそれ以上増加させると多量の溶媒がカラムに導入されてしまうという問題がある。そのため、気化した試料をカラムに入れる前に試料中の溶媒のみを除去する方法が各種考案されている。例えば、ムービングニードル注入法では、ニードルに液体試料を付着させ、先に低沸点の溶媒のみを揮発させてキャリアガスで除去する。その後ニードルを所定の温度に保持した試料気化室の部分に移動させ、目的化合物が濃縮された試料をニードルから脱着してカラムに送り、分析を行なう。また、ムービングプレカラム注入法では、プレカラムと呼ばれるチューブ内に充填した充填剤に液体試料を保持させておき、同様に、まず低沸点の溶媒を脱着した後、所定温度に保持した部分に移動させて目的化合物を熱脱着する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の方法ではいずれも、試料気化室内でニードルやプレカラムを移動するものであるため、試料気化室の構造が複雑になるとともに、試料注入のために専用の注入システムが必要となる。この場合、通常の自動試料注入システムが使えなくなり、多数の試料の自動分析が困難になる。また、目的化合物を脱着する温度は移動先の試料気化室の温度により決まるため、一定の温度による脱着しかできない。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明に係るガスクロマトグラフ装置は、

a)充填剤が充填されたプレカラムを内蔵し、キャリアガス導入口、スプリット排出口及びカラム接続口を備えた試料気化室と、

b)上記試料気化室の温度を制御する気化室温度制御手段と、

c)カラム接続口からカラムに送出されるガスの量とスプリット排出口から排出されるガスの量の比であるスプリット比を制御するスプリット比制御手段と、

の試料に含まれる成分の沸点及び溶媒の沸点に応じて上記気化室温度制御手段及びスプリット比制御手段を連動して制御する気化制御手段と、を供えることを特徴としている。

【0007】

【発明の実施の形態】最初に、試料をプレカラムの充填剤に相対させる。気化制御手段は、まず、気化室温度制御手段により、気化室内の温度を溶媒の沸点以上であって目的化合物の沸点以下の温度にし、同時に、スプリット比制御手段によりスプリット比を大きくし、スプリット排出口から排出されるガスの量をできるだけ多くなる。これにより、試料から速やかに溶媒が除去される。その後、気化室温度制御手段により、気化室内の温度を目的化合物の沸点以上の温度とし、同時に、スプリット比制御手段によりスプリット比を小さくする。これにより、多量の目的化合物をカラムに送出し、高精度の分析を行なうことができる。なお、この段階ではスプリット比をゼロとしてもよい。また、溶媒を除去した後は、分析目的に応じて気化室温度とスプリット比をプログラム制御してもよい。

【0008】

【発明の効果】通常、ガスクロマトグラフ分析（GC）やガスクロマトグラフ/質量分析（GC/MS）では、注入可能な液体サンプルの量は数 μ L（マイクロリットル）程度に限られるが、本発明に係る装置では、数百 μ L以上の試料を注入することが可能であり、より高感度の分析を行なうことができるようになる。また、ムービングニードル法やムービングプレカラム法とは異なり、通常の試料気化室（通常の試料注入口）を用いることができるため、多数の試料の自動注入が可能である。更

に、溶媒を除去した後は、任意の温度で目的化合物を脱着することができ、多様な分析目的に対応することができる。

【0009】

【実施例】本発明の一実施例であるPTV (Program Temperature Vaporizer) 型ガスクロマトグラフ装置の構成を図1に示す。本実施例のガスクロマトグラフ装置は、試料気化室11、分析カラム12、検出器13、ガス制御部14、温度制御部15、システム制御部16等から成る。

【0010】試料気化室11の内部にはプレカラム21と呼ばれる上下が開口したガラス製又は石英製の管が配置されている。プレカラム21は耐熱製のシールドリング22により試料気化室本体23の内部に保持され、その内部にはバックドカラム用の充填剤24が充填されている。試料気化室11の上部には試料注入用のセプタム25が設けられ、底部には分析カラム12の一端が挿入される。試料気化室本体23のシールドリング22よりも上部にはキャリアガス流路(CAR)26及びバージ流路(PUR)27が接続され、シールドリング22の下部にはスプリット流路(SPL)28が接続されている。

【0011】キャリアガス流路28には流量センサ(F)31及び流量制御弁32が、バージ流路27には圧力センサ(P)33が、そしてスプリット流路28には流量制御弁34が設けられており、これらはガス制御部14に接続されている。ガス制御部14にはその他に分析カラム12近傍の温度を検出する温度センサ35が接続され、ガス制御部14は、分析カラム12の温度T1、分析カラムの入口圧P及びキャリアガスの流量下の各検出値に基づき、スプリット比が所定値となるようにキャリアガス流路28の流量制御弁32及びスプリット流路28の流量制御弁34を制御する。

【0012】試料気化室本体23の周囲にはヒータ41が巻回され、このヒータ41には温度制御部15から加熱電流が供給される。試料気化室本体23の近傍には温度センサ42が設けられ、温度制御部15はこの温度センサ42からの検出信号T2に基づき、試料気化室11の温度が所定値となるようにヒータ41への加熱電流の供給を制御する。

【0013】ガス制御部14及び温度制御部15はシステム制御部16に接続され、システム制御部16はこれら両制御部14、15に制御信号を送出することにより、液体試料の気化を次のように行なう。なお、検出器13の検出信号もシステム制御部16に送られ、システム制御部16において検出データの処理及び分析結果の解析を行なうが、ここではその部分の説明は省略する。

【0014】図2に示すように、試料を注入する前は、試料気化室11内の温度を試料の溶媒の沸点よりもやや低い温度Tp1としておく。次に、セプタム25から針を

差し込んで試料を注入し、プレカラム21の充填剤24に担持させる。そしてガス制御部14によりスプリット比を大きく(例えば200~300:1程度に)するとともに、温度制御部15により試料気化室11内の温度を溶媒の沸点以上の温度Tp2に上昇させる。この状態で所定時間tp1だけ保持することにより、試料中の溶媒の大部分はスプリット流路28から速やかに排出される。なお、この溶媒排出工程の時間tp1は、注入する試料の量に応じて適宜定めておく。

10 【0015】その後、スプリット比をゼロ或いは小さい値(例えば5:1程度に)し、試料気化室11内の温度を目的化合物の沸点以上の温度Tp3に上昇させる。これにより、目的化合物の全量又は多くの部分は充填剤24から熱脱着されて分析カラム12に送出され、検出器13で検出される。なお、図2では分析時の温度を一定(Tp3)としたが、任意の温度カーブによりプログラム制御を行なってもよい。

【0016】本実施例のガスクロマトグラフ装置では、試料気化室11内の温度とスプリット比を同時に制御することにより、予め試料中の溶媒のみを速やかに排出し、その後、目的化合物のみを低スプリット比(又はスプリット比ゼロ(スプリットレス))で分析する。このため、試料の注入量を従来よりも大膽に増加することができる。また、ニードルやプレカラムを移動するものではないため、通常の試料気化室11を用いることができる。このため、なんら付加装置を設けることなく、通常の自動試料注入装置をそのまま用いることができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】 本発明の一実施例であるガスクロマトグラフ装置の概略構成図。

【図2】 実施例のガスクロマトグラフ装置の試料注入時のスプリット比及び試料気化室内の温度のタイミングチャート。

【符号の説明】

- 11…試料気化室
- 12…分析カラム
- 21…プレカラム
- 22…シールドリング
- 23…試料気化室本体
- 24…充填剤
- 25…セプタム
- 26…キャリアガス流路(CAR)
- 27…バージ流路(PUR)
- 28…スプリット流路(SPL)
- 32、34…流量制御弁
- 35…分析カラム用温度センサ
- 41…ヒータ
- 42…試料気化室用温度センサ

Fig. 1 〔図1〕

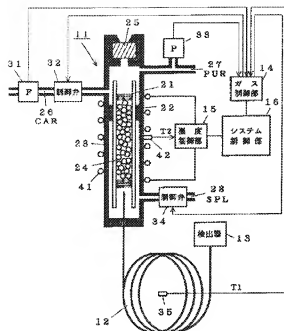


Fig. 2 〔図2〕

